

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-59263

(43)公開日 平成9年(1997)3月4日

(51) Int.Cl. C 07 D 251/24 B 01 J 27/125 // C 07 B 61/00	識別記号 3 0 0	序内整理番号 F I C 07 D 251/24 B 01 J 27/125 C 07 B 61/00	技術表示箇所 X 3 0 0
---	---------------	---	----------------------

審査請求 未請求 請求項の数8 FD (全8頁)

(21)出願番号 特願平7-227075	(71)出願人 旭電化工業株式会社 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号
(22)出願日 平成7年(1995)8月11日	(72)発明者 木村 破治 埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 旭電化 工業株式会社内
	(72)発明者 南部 洋子 埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 旭電化 工業株式会社内
	(74)代理人 弁理士 三浦 良和

(54)【発明の名称】 2-(2', 4'-ジヒドロキシフェニル)-4, 6-ジアリール-s-トリアジン誘導体の製造方法

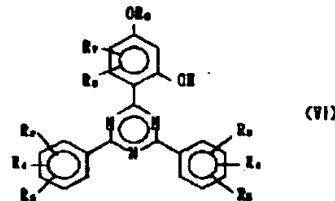
(57)【要約】

【課題】 少ない工程数で高収率に2-(2', 4'-ジヒドロキシフェニル)-4, 6-ジアリール-s-トリアジン誘導体を製造する方法を提供する。

【解決手段】 塩化シアヌルと特定のフェノール化合物(I)を反応させて、フェニルオキシジクロロ-s-トリアジンとする工程Iと、得られた化合物と特定のフェ

ニル化合物をルイス酸触媒で反応させて2-フェニルオキシ-4, 6-ジアリール-s-トリアジンとする工程IIと、得られた化合物と特定のフェノール化合物(V)をルイス酸触媒で反応させる下記2-(2', 4'-ジヒドロキシフェニル)-4, 6-ジアリール-s-トリアジン誘導体(VI)の製造方法。

【化1】



(式中、
 R_1 、 R_2 および R_3 は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~10のアルキル基、アルコキシ基またはアルコキシカルボニル基を有し、
 R_4 は水素原子、炭素原子数1~10のアルキル基、アルケニル基を有し、
 R_5 および R_6 は各々独立に水素原子、炭素原子数1~10のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基を有す。)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 塩化シアヌルと下記一般式(I)で表されるフェノール化合物を反応させ、下記一般式(III)で表されるフェニルオキシジクロロ-s-トリアジンとする工程Iと。

(b) 一般式(II)の化合物と下記一般式(III)で表されるフェニル化合物をルイス酸触媒で反応させ、下記一般式(IV)で表される2-(2',4'-ジヒドロキシフェニル)-4,6-ジアリール-s-トリアジンとする工程II^{*}

4,6-ジアリール-s-トリアジンとする工程III^{*}



(I)

2

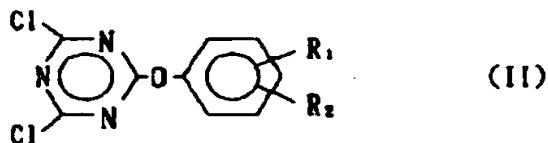
*と、

(c) 一般式(IV)の化合物と下記一般式(V)で表されるフェノール化合物をルイス酸触媒で反応させ、下記一般式(VI)で表されるトリアジン誘導体とする工程IIIからなる2-(2',4'-ジヒドロキシフェニル)-4,6-ジアリール-s-トリアジン誘導体の製造方法。

【化1】

(式中、R₁およびR₂は各々独立に水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、ハロゲン原子、ニトロ基を表す。)

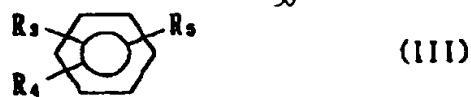
【化2】



(II)

(式中、R₁およびR₂は各々独立に水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、ハロゲン原子、ニトロ基を表す。)

【化3】



30

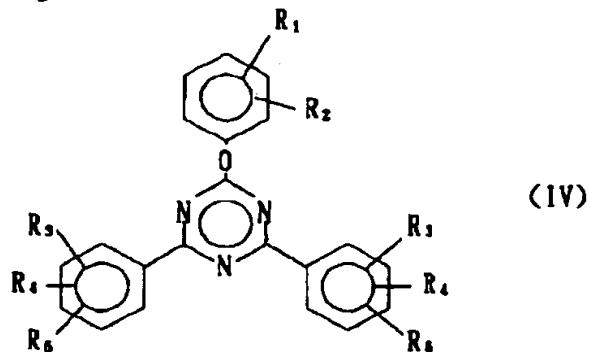
(III)

(式中、R₃、R₄およびR₅は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基、アルコキシ基またはアルコキシカルボニル基を表す。)

【化4】

3

4



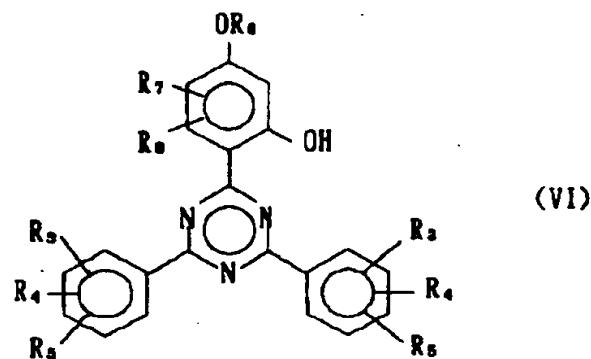
(式中、R₁およびR₂は各々独立に水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、ハロゲン原子、ニトロ基を表し、R₃、R₄およびR₅は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基、アルコキシカルボニル基またはアルコキシカルボニル基を表す。)

【化5】



(式中、R₆は水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、アルケニル基を表し、R₇およびR₈は各々独立に水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基を表す。)

【化6】



(式中、R₃、R₄およびR₅は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基、アルコキシ基またはアルコキシカルボニル基を表し、R₆は水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、アルケニル基を表し、R₇およびR₈は各々独立に水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基を表す。)

【請求項2】 工程Iにおいて、化合物(I)を塩化シアヌルの0.8～1.2倍モル用いることを特徴とする請求項1記載の2-(2',4'-ジヒドロキシフェニル)-4,6-ジアリール-s-トリアジン誘導体の製造方法。

【請求項3】 工程IIにおいて、化合物(III)を化合物(II)の1.8～20倍モル用いることを特徴*50

*とする請求項1記載の2-(2',4'-ジヒドロキシフェニル)-4,6-ジアリール-s-トリアジン誘導体の製造方法。

【請求項4】 工程IIIにおいて、化合物(V)を化合物(IV)の0.8～1.2倍モル用いることを特徴とする請求項1記載の2-(2',4'-ジヒドロキシフェニル)-4,6-ジアリール-s-トリアジン誘導

体の製造方法。

【請求項5】 工程Iをルイス酸触媒を用いて、50°C以下で行うことを特徴とする請求項1記載の2-(2', 4'-ジヒドロキシフェニル)-4, 6-ジアリール-s-トリアジン誘導体の製造方法。

【請求項6】 工程IIを化合物(II)の0.2~1.2倍モルのルイス酸触媒を用いて、80~120°Cで行うことを特徴とする請求項1記載の2-(2', 4'-ジヒドロキシフェニル)-4, 6-ジアリール-s-トリアジン誘導体の製造方法。

【請求項7】 工程IIIを化合物(IV)の0.5~1.2倍モルのルイス酸触媒を用いて、80~120°Cで行うことを特徴とする請求項1記載の2-(2', 4'-ジヒドロキシフェニル)-4, 6-ジアリール-s-トリアジン誘導体の製造方法。

【請求項8】 工程I、工程II、工程IIIを連続的にワンポットで行うことを特徴とする請求項1記載の2-(2', 4'-ジヒドロキシフェニル)-4, 6-ジアリール-s-トリアジン誘導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、2-(2', 4'-ジヒドロキシフェニル)-4, 6-ジアリール-s-トリアジン誘導体の製造方法に関し、詳しくは、モノフェノキシトリアジン誘導体を経由して少ない工程数で高収率に2-(2', 4'-ジヒドロキシフェニル)-4, 6-ジアリール-s-トリアジン誘導体を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び問題点】2-(2', 4'-ジヒドロキシフェニル)-4, 6-ジアリール-s-トリアジン誘導体は紫外線吸収物質または紫外線吸収物質を製造する際の出発物質として重要である。

【0003】この2-(2', 4'-ジヒドロキシフェニル)-4, 6-ジアリール-s-トリアジン誘導体の製造方法。

*二ル)-4, 6-ジアリール-s-トリアジン誘導体の製造方法としては、特公昭42-15700号公報には、ジアリールクロロトリアジンとm-レゾルシノールを三塩化アルミニウム触媒で反応することが提案されている。また、ここで用いられるジアリールクロロトリアジンは、英国特許884802号において、塩化シアヌルとアリール化合物から合成することが提案されている。しかし、塩化シアヌルとアリール化合物の反応の選択性が低いため、前記の反応ではモノ体やトリ体を副生するため低収率であり、実用的ではなかった。

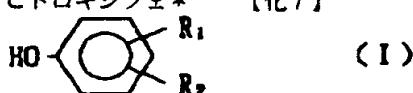
【0004】また、特開平5-70443号公報にはベンズアミンハロゲン化水素酸塩から2-ヒドロキシ-4, 6-ジアリールトリアジンを経由して製造する方法が提案されているが、収率については改善されるものの工程が煩雑で実用化には満足のいくものではなかった。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の現状に鑑み銳意検討を重ねた結果、(a) 塩化シアヌルと下記一般式(I)で表されるフェノール化合物を反応させ、下記一般式(I I)で表されるフェニルオキシジクロロ-s-トリアジンとする工程Iと、(b) 一般式(I I I)の化合物と下記一般式(I I I)で表されるフェニル化合物をルイス酸触媒で反応させ、下記一般式(IV)で表される2-フェニルオキシ-4, 6-ジアリール-s-トリアジンとする工程IIと、(c) 一般式(V)の化合物と下記一般式(V)で表されるフェノール化合物をルイス酸触媒で反応させ、下記一般式(V I)で表されるトリアジン誘導体とする工程IIIから、2-(2', 4'-ジヒドロキシフェニル)-4, 6-ジアリール-s-トリアジン誘導体が容易に高収率で得られることを見出し、本発明に到達した。以下、上記要旨をもってなる本発明について詳述する。

【0006】

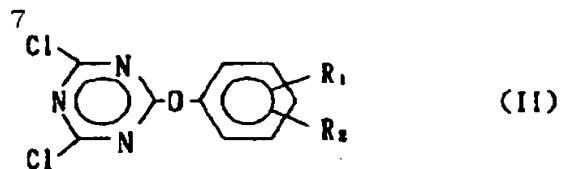
【化7】



(式中、R₁およびR₂は各々独立に水素原子、炭素原子数1~10のアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、ハロゲン原子、ニトロ基を表す。)

【0007】

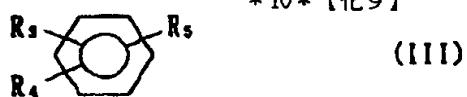
※ ※ 【化8】



8

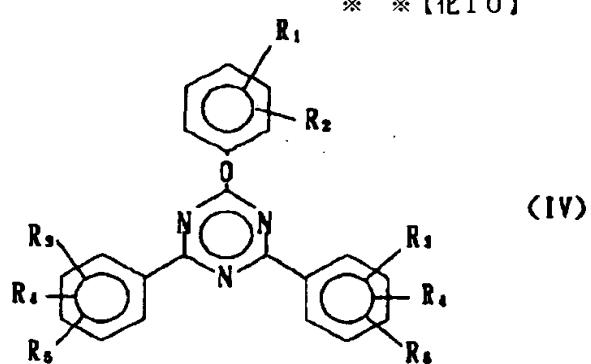
(式中、R₁およびR₂は各々独立に水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、ハロゲン原子、ニトロ基を表す。)

【0008】



(式中、R₃、R₄およびR₅は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基、アルコキシ基またはアルコキシカルボニル基を表す。)

【0009】



(式中、R₁およびR₂は各々独立に水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、ハロゲン原子、ニトロ基を表し、R₃、R₄およびR₅は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基、アルコキシ基またはアルコキシカルボニル基を表す。)

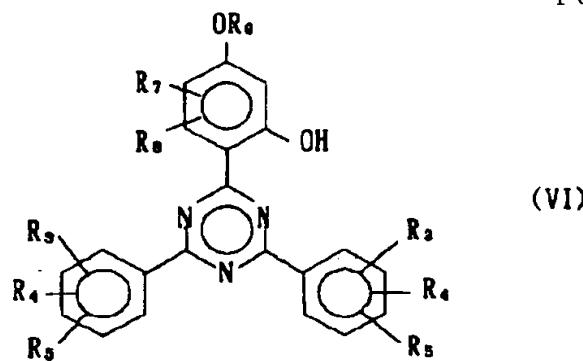
【0010】



(式中、R₆は水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、アルケニル基を表し、R₇およびR₈は各々独立に水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基を表す。)

【0011】

★ ★ 【化12】



(式中、R₃、R₄およびR₅は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基、アルコキシ基またはアルコキシカルボニル基を表し、R₆は水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、アルケニル基を表し、R₇およびR₈は各々独立に水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基を表す。)

【0012】前記各式中、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇およびR₈で表される炭素数1～10のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ベニチル、ヘキシリ、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシルがあげられ、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基としては前記アルキル基に対応する基があげられる。

【0013】R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇およびR₈で表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子があげられる。

【0014】工程Iにおいては、化合物(I)／塩化シアヌルのモル比が0.8～1.2であることが好ましく、0.9～1.1であることがより好ましい。この範囲を外れると目的物の生成率が低下して収率が低下するほか、精製が困難になる。

【0015】また、反応の触媒は用いても用いなくてもよく、触媒としては、塩基性触媒でもルイス酸でもよい。ルイス酸触媒を用いると反応時間が短縮され、後の工程と共にワンポットで化合物(VI)を製造できるので、ルイス酸触媒を用いることが好ましい。反応温度は50℃以下が好ましい。50℃より高いと反応の選択性が低下してジ体が生成し、収率が低下するほか、精製が困難になる。

【0016】工程IIにおいては、化合物(III)／化合物(II)のモル比が1.8～20であることが好ましく、2.2～15であることがより好ましい。1.8以下では収率が低く、20以上用いると反応時間が長くなる。

【0017】反応温度は、80～120℃が好ましく、90～120℃がより好ましい。80℃以下では反応がほとんど進行せず、120℃以上では副生物が増大して収率が低くなる。

【0018】また、反応触媒としては、ルイス酸が用いられ、通常は無水三塩化アルミニウムが用いられ、化合*

*物(III)の0.2～1.2倍モル用いることが好ましい。これ以下では生成率が低下し、これ以上用いても反応時間はほとんど短縮されず経済的に不利になる。

【0019】工程IIIにおいては、化合物(V)／化合物(IV)のモル比が0.8～1.2とすることが好ましく、0.9～1.1とすることがより好ましい。0.8以下では収率が低く、1.2以上用いても収率は改善されず経済的に不利になる。

【0020】反応温度は、80～120℃が好ましく、90～120℃がより好ましい。80℃以下では反応がほとんど進行せず、120℃以上では副生物が増大して収率が低くなる。

【0021】また、反応触媒としては、ルイス酸が用いられ、通常は無水三塩化アルミニウムが用いられ、化合物(IV)の0.5～1.2倍モル用いることが好ましい。これ以下では生成率が低下し、これ以上用いても反応時間はほとんど短縮されず経済的に不利になる。

【0022】本発明の製造方法においては、各工程の終了毎に精製工程を取り入れてもよいが、反応工程を連結してワンポットで連続して反応させて化合物(VI)を製造することが、効率的であるため好ましい。また、原料の仕込み方法としては、連結して反応を行う場合には、塩化シアヌル、化合物(I)、化合物(III)およびルイス酸触媒を一括して仕込み、低温で工程Iを行ない、そのまま昇温して工程IIを行なってもよく、工程Iの原料と溶媒のみで工程Iを行なった後、工程IIの原料を仕込んで昇温して工程IIを行ってもよい。このようにして化合物(IV)を合成した後、化合物(V)と必要に応じてルイス酸触媒を追加添加して工程IIIを行ない、化合物(VI)を製造する。

【0023】本発明によって得られる上記一般式(VI)で表される化合物としては、例えば、下記の化合物No.1～No.6等の化合物が挙げられる。

(7)

特開平9-59263

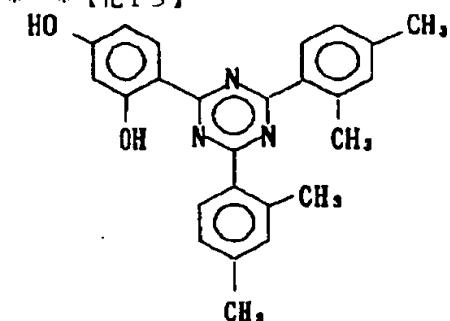
11

【0024】

化合物No. 1

* * 【化13】

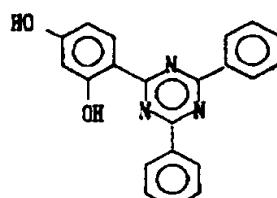
12



【0025】

【化14】

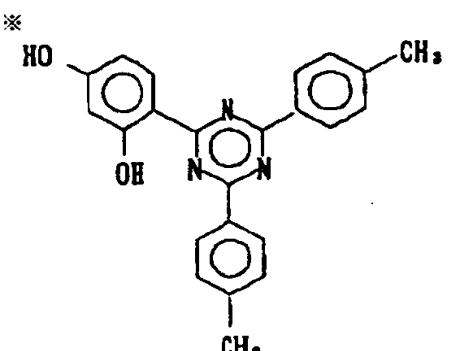
化合物No. 2



※【0026】

【化15】

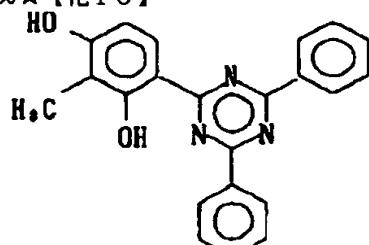
化合物No. 3



【0027】

化合物No. 4

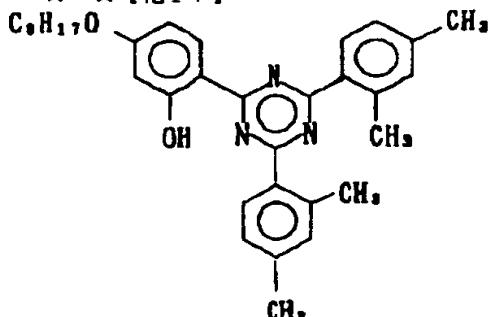
★30★【化16】



【0028】

化合物No. 5

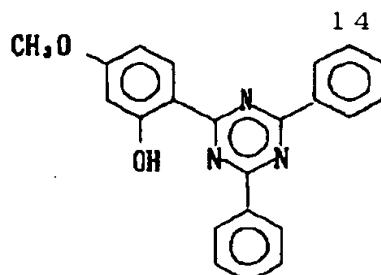
☆☆【化17】



【0029】

◆50◆【化18】

化合物No. 6



【0030】

【発明の実施の形態】本発明の方法による前記一般式(VI)で表される化合物の具体的な合成の実施例を以下に示す。

【0031】(実施例1: 化合物No. 1の合成) 塩化シアヌル55.3g(0.3モル)、p-クロロフェノール36.0g(0.28モル)、m-キシレン35.0g(3.3モル)に5~10℃で三塩化アルミニウム37.3g(0.28モル)を加え、35℃で3時間攪拌した。ガスクロマトグラフィー分析により、反応液中のm-キシレンおよび塩化シアヌルを除く成分の面積強度において99%の強度を示す2-(4'-クロロフェノキシ)-4,6-ジクロロトリアジンの生成を確認した。

【0032】前記反応液に三塩化アルミニウム18.7g(0.14モル)を追加し、105℃で4時間反応させた。ガスクロマトグラフィー分析により反応液中のm-キシレンを除く成分の面積強度において94%の強度を示す2-(4'-クロロフェノキシ)-4,6-ビス(2',4''-ジメチルフェニル)トリアジンの生成を確認した。

【0033】この反応液を40℃まで冷却してレゾルシノール37.0g(0.34モル)、三塩化アルミニウム37.3g(0.28モル)を加え、90℃で5時間反応させた。3N塩酸水溶液および氷を加えて攪拌後、*

- * 水蒸気蒸留によりp-クロロフェノールおよび過剰のm-キシレンを除去した。沈殿をろ取して乾燥し、ヘキサンで洗浄し、さらにキシレンより再結晶して融点229℃の淡黄色粉末87.3g(収率78.5%)を得た。
 【0034】(比較例1: 英国特許884802号および特開昭42-15700号公報に基づく化合物No. 1の合成) 塩化シアヌル55.3g(0.3モル)、m-キシレン127.2g(1.2モル)、三塩化アルミニウム48g(0.36モル)を室温で60時間反応させた。ガスクロマトグラフィーにより反応液中のm-キシレンを除く成分の面積強度において、モノ-体/ジ-体/トリ-体の比は20/54/26であった。この反応液にレゾルシノール37.4g(0.34モル)、三塩化アルミニウム40g(0.3モル)を加え、110℃で5時間反応した。冷却して3N水溶液、氷を加えて処理した。水蒸気蒸留により過剰のレゾルシノールとm-キシレンを除去して、沈殿をろ取して乾燥し、さらにキシレンより再結晶して融点229℃の淡黄色粉末34.7g(収率31.2%)を得た。

【0035】

【発明の効果】上記実施例と比較例の結果から、本発明の特定の製造方法を用いた場合には、従来知られていた方法に比較して、著しく高い収率で、しかも、ワンポットで目的物が得られることが明らかである。